



日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE 2002

TC 2800 MAIL ROOM

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月20日

出願番号

Application Number:

特願2000-352306

出願人

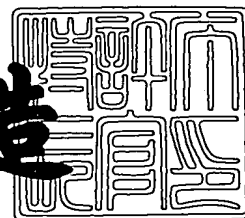
Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

2001年 9月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3081802

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 SS00090A  
 【提出日】 平成12年11月20日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 H01F 1/053  
 C21D 6/00  
 C22C 38/00  
 H01F 1/08

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
 金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 三次 敏夫

【発明者】  
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
 金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 金清 裕和

【特許出願人】  
 【識別番号】 000183417  
 【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】  
 【識別番号】 100101683  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 奥田 誠司

【手数料の表示】  
 【予納台帳番号】 082969  
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1

【物件名】            要約書    1

【包括委任状番号】   9908800

【プルーフの要否】    要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉄基希土類磁石原料合金およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z\text{Nb}_n$  (T は C o および N i からなる群から選択された 1 種以上の元素、Q は B および C からなる群から選択された 1 種以上の元素、R は Y を含む 1 種以上の希土類金属元素、M は T i、Z r、および H f からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素であり、T i を必須とする) で表現され、組成比率 x、y、z、m、および n が、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$7 \leq y < 10$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 10$  原子%、

$0 \leq m \leq 0.5$ 、および

$0.1 \leq n \leq 3$  原子%、

を満足する鉄基希土類磁石原料合金。

【請求項 2】 N b を実質的に含まないことを除けば実質的に同一の組成を有する鉄基希土類磁石原料合金に比較して溶湯の液相線温度が  $10^\circ\text{C}$  以上低いことを特徴とする請求項 1 に記載の鉄基希土類磁石原料合金。

【請求項 3】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z\text{Nb}_n$  (T は C o および N i からなる群から選択された 1 種以上の元素、Q は B および C からなる群から選択された 1 種以上の元素、R は Y を含む 1 種以上の希土類金属元素、M は T i、Z r、および H f からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素であり、T i を必須とする) で表現され、組成比率 x、y、z、m、および n が、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$7 \leq y < 10$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 10$  原子%、

$0 \leq m \leq 0.5$ 、および

$0.1 \leq n \leq 3$  原子%、

を満足する鉄基希土類原料合金の溶湯を用意する工程と、

前記合金の溶湯を急冷することにより、平均粒径  $150\text{ nm}$  以下の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相を含む急冷合金を作製する冷却工程と、  
を包含する鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 4】 前記冷却工程は、

回転する冷却ロールの表面に向かう合金溶湯の少なくとも一部の流れを制御することができるシュートを用いて、前記合金溶湯を前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅で前記冷却ロールの表面に接触させる工程を包含し、

前記シュートは、前記冷却ロールの近傍に配置され、前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅の溶湯排出部を備えており、

前記冷却ロールと接触した合金溶湯から前記急冷凝固合金が形成される請求項 3 に記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 5】 前記冷却工程において前記  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相の存在比率を前記急冷合金の  $60$  体積%以上にする請求項 1 または 2 に記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 6】 前記冷却工程において、前記冷却ロール表面の回転周速度を  $5\text{ m/秒}$  以上  $20\text{ m/秒}$  以下の範囲に調節し、

前記合金溶湯の単位接触幅あたりの供給速度を  $3\text{ kg/分/cm}$  以下にしつつ、全供給量を  $3\text{ kg/分}$  以上とする請求項 3 から 5 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 7】 請求項 3 から 6 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相、 $\alpha\text{-Fe}$  相、および硼化物相を含む 3 種類以上の結晶相を含有する組織を形成し、前記  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相の平均結晶粒径を  $20\text{ nm}$  以上  $150\text{ nm}$  以下、前記  $\alpha\text{-Fe}$  相および硼化物相の平均結晶粒径を  $1\text{ nm}$  以上  $50\text{ nm}$  以下とすることを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項 8】 前記結晶化熱処理は前記急冷合金を  $550^\circ\text{C}$  以上  $850^\circ\text{C}$  以下の温度で  $30$  秒以上保持することを含む請求項 7 に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項 9】 前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる請求項 7 ま

たは 8 に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項 1 0】 前記鉄基硼化物は、 $\text{Fe}_3\text{B}$  および／または  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  を含んでいる請求項 9 に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 3 から 6 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金の粉末を用いて磁石を作製することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 7 から 1 0 のいずれかに記載の永久磁石の製造方法によって作製された永久磁石の粉末を用意する工程と、

前記永久磁石の粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含するボンド磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種モータやアクチュエータに好適に使用される鉄基希土類磁石合金の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、家電用機器、OA 機器、および電装品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度  $B_r$  が 0.5 T (テスラ) 以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によっては、残留磁束密度  $B_r$  を 0.5 T 以上にすることはできない。

【0 0 0 3】

現在、0.5 T 以上の高い残留磁束密度  $B_r$  を有する永久磁石としては、粉末冶金法によって作製される  $\text{Sm}-\text{Co}$  系磁石が知られている。 $\text{Sm}-\text{Co}$  系磁石以外では、粉末冶金法によって作製される  $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$  系磁石や、液体急冷法によって作製される  $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$  系急冷磁石が高い残留磁束密度  $B_r$  を発揮することができる。前者の  $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$  系磁石は、例えば特開昭 59-4600

8号公報に開示されており、後者のNd-Fe-B系急冷磁石は例えば特開昭60-9852号公報に開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、Sm-Co系磁石は、原料となるSmおよびCoのいずれもが高価であるため、磁石価格が高いという欠点を有している。

## 【0005】

Nd-Fe-B系磁石の場合は、安価なFeを主成分として（全体の60重量%～70重量%程度）含むため、Sm-Co系磁石に比べて安価ではあるが、その製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつは、含有量が全体の10原子%～15原子%程度を占めるNdの分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることである。また、粉末冶金法による場合は、どうしても製造工程数が多くなる。

## 【0006】

これに対し、液体急冷法によって製造されるNd-Fe-B系急冷磁石は、溶解工程→液体冷却工程→熱処理工程といった比較的簡単な工程で得られるため、粉末冶金法によるNd-Fe-B系磁石に比べて工程費用が安いという利点がある。しかし、液体急冷法による場合、バルク状の永久磁石を得るには、急冷合金から作製した磁石粉末を樹脂と混ぜ、ボンド磁石を形成する必要があるため、成形されたボンド磁石に占める磁石粉末の充填率（体積比率）は高々80%程度である。また、液体急冷法によって作製した急冷合金は、磁氣的に等方性である。

## 【0007】

以上の理由から、液体急冷法を用いて製造したNd-Fe-B系急冷磁石は、粉末冶金法によって製造した異方性のNd-Fe-B系焼結磁石に比べて $B_r$ が低いという問題を有している。

## 【0008】

Nd-Fe-B系急冷磁石の特性を改善する手法としては、特開平1-7502号公報に記載されているように、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWからなる群から選択された少なくとも一種の元素と、Ti、V、およびCrからな

る群から選択された少なくとも一種の元素とを複合的に添加することが有効である。このような元素の添加によって、保磁力 $H_{cJ}$ と耐食性とが向上するが、残留磁束密度 $B_r$ を改善する有効な方法は、ボンド磁石の密度を向上すること以外に知られていない。

## 【 0 0 0 9 】

Nd-Fe-B系磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的に低い組成、すなわち、 $Nd_{3.8}Fe_{77.2}B_{19}$ （原子％）の近傍組成を持ち、 $Fe_3B$ 型化合物を主相とする磁石材料が提案されている（R. Coehoorn等、J. de Phys., C8, 1998, 669～670頁）。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性である $Fe_3B$ 相および硬磁性である $Nd_2Fe_{14}B$ 相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンポジット磁石」と称されている。このようなナノコンポジット磁石については、1 T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ を有することが報告されているが、その保磁力 $H_{cJ}$ は $160\text{ kA/m} \sim 240\text{ kA/m}$ と比較的低い。そのため、この永久磁石材料の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

## 【 0 0 1 0 】

また、ナノコンポジット磁石の原料合金に種々の金属元素を添加し、磁気特性を向上させる試みがなされているが（特開平3-261104号公報、特許第2727505号公報、特許第2727506号公報、国際出願の国際公開公報WO003/03403、W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha\text{-Fe/R}_2\text{Fe}_{14}\text{B-TYPE NANOCOMPOSITES}$ ", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999）、必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。

## 【 0 0 1 1 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高い保磁力（例えば $H_{cJ} \geq 480\text{ kA/m}$ ）を維持しながら、残留磁束密度 $B_r \geq 0.8\text{ T}$ を満足する優れた磁気特性を持つ鉄基希土類磁石を安価に製造し得る永久磁石の製造方法を提供することにある。



## 【 0 0 1 2 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明による鉄基希土類原料合金は、組成式が  $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z-n}Q_x R_y M_z N b_n$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはYを含む1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、Tiを必須とする) で表現され、組成比率x、y、z、m、およびnが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 10$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、および $0.1 \leq n \leq 3$  原子%、を満足する。

## 【 0 0 1 3 】

好ましい実施形態においては、Nbを実質的に含まないことを除けば実質的に同一の組成を有する鉄基希土類磁石原料合金に比較して溶湯の液相線温度が10℃以上低い。

## 【 0 0 1 4 】

本発明による鉄基希土類磁石原料合金の製造方法は、組成式が  $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z-n}Q_x R_y M_z N b_n$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはYを含む1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、Tiを必須とする) で表現され、組成比率x、y、z、m、およびnが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 10$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、および $0.1 \leq n \leq 3$  原子%を満足する鉄基希土類原料合金の溶湯を用意する工程と、前記合金の溶湯を急冷することにより、平均粒径150nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を含む急冷合金を作製する冷却工程とを包含する。

## 【 0 0 1 5 】

好ましい実施形態において、前記冷却工程は、回転する冷却ロールの表面に向かう合金溶湯の少なくとも一部の流れを制御することができるシュートを用いて、前記合金溶湯を前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅で前記冷却ロール

の表面に接触させる工程を包含し、前記シュートは、前記冷却ロールの近傍に配置され、前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅の溶湯排出部を備えており、前記冷却ロールと接触した合金溶湯から前記急冷凝固合金が形成される。

## 【 0 0 1 6 】

好ましい実施形態において、前記冷却工程において前記  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の存在比率を前記急冷合金の 60 体積%以上にする。

## 【 0 0 1 7 】

前記冷却工程において、前記冷却ロール表面の回転周速度を 5 m/秒以上 20 m/秒以下の範囲に調節し、前記合金溶湯の単位接触幅あたりの供給速度を 3 kg/分/cm以下にしつつ、全供給量を 3 kg/分以上とすることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明による永久磁石の製造方法は、上記いずれかの鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相、 $\alpha-Fe$  相、および硼化物相を含む 3 種類以上の結晶相を含有する組織を形成し、前記  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の平均結晶粒径を 20 nm 以上 150 nm 以下、前記  $\alpha-Fe$  相および硼化物相の平均結晶粒径を 1 nm 以上 50 nm 以下とすることを特徴とする。

## 【 0 0 1 9 】

前記結晶化熱処理は前記急冷合金を 550℃以上 850℃以下の温度で 30 秒以上保持することが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

好ましい実施形態において、前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる。

## 【 0 0 2 1 】

好ましい実施形態において、前記鉄基硼化物は、 $Fe_3B$  および/または  $Fe_2_3B_6$  を含んでいる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明による他の永久磁石の製造方法は、上記いずれかの鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金の粉末を用いて磁石を作製する

ことを特徴とする。

【0023】

本発明によるボンド磁石の製造方法は、上記永久磁石の製造方法によって作製された永久磁石の粉末を用意する工程と、前記永久磁石の粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含する。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明では、組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z\text{Nb}_n$  で示される合金溶湯を急冷することにより、鉄基希土類原料合金を作製する。ここで、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素。RはYを含む1種以上の希土類金属元素である。そして、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、Tiを必須とする。組成比率x、y、z、m、およびnは、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 10$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、および $0.1 \leq n \leq 3$  原子%を満足する。

【0025】

本発明では、後述する種々の効果を得ることを目的としてTiを必須元素として含む上記組成の合金溶湯を用意し、これを急冷・凝固させる。上記の組成を有する合金の場合、その溶湯の液相線温度が従来組成を有する鉄基希土類磁石原料合金溶湯の液相線温度に比べて高いため、溶湯の温度を高め（液相線温度より例えば100℃程度高温）に設定し、溶湯粘度を十分に低く維持しておかなければ、安定した出湯を実現できなくなる。しかし、合金溶湯を冷却ロールの表面で急冷・凝固させる場合に、出湯温度を高くすると、ロール表面温度が上昇するため、急冷合金の薄帯が冷却ロールから剥がれにくくなり、冷却ロールに巻きつきやすくなる。合金薄帯がロールに巻きつくと、巻きついた合金上に次々と溶湯が供給され、急冷合金中に生成される結晶相が粗大化するため、最終的な磁石特性が劣化してしまうことになる。

【0026】

本発明者は、上述した組成系の合金に対して適量のNbを添加することによっ

て合金溶湯の液相線温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以上（例えば約 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ ）も低下することを見出し、本発明を想到するに至った。合金溶湯の液相線温度が下がると、その分だけ出湯温度を低下させたとしても、溶湯粘度はほとんど増加せず、安定した出湯を継続的に行なうことが可能になる。出湯温度が低くなると、冷却ロールの表面で十分な冷却を達成することができるため、ロールでの巻きつきを防止するとともに、急冷凝固合金組織を均一微細化することが可能になる。

## 【 0 0 2 7 】

なお、冷却ロールによる合金の巻きつきを防止するためには、雰囲気ガス圧を適切な範囲に調節することが好ましい。雰囲気ガスの好ましい範囲は、 $10\text{ kPa}$ ～常圧の範囲である。雰囲気ガスの圧力が $10\text{ kPa}$ 以下になると、合金薄帯とロール表面との密着性が強くなり過ぎ、雰囲気ガスの圧力が常圧（大気圧： $101.3\text{ kPa}$ ）を超えて高くなり過ぎると、合金溶湯と冷却ロールとの間にまき込まれる雰囲気ガスの影響が大きくなり、冷却ロールによる十分な冷却が達成されなくなる。その結果、粗大な $\alpha\text{-Fe}$ が析出し、良好な硬磁気特性が得られなくなる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明者の実験によれば、急冷時に雰囲気ガスの圧力は、 $10\text{ kPa}$ 以上でしかも常圧（ $101.3\text{ kPa}$ ）以下に制御することが好ましく、 $20\text{ kPa}$ 以上 $90\text{ kPa}$ 以下の範囲にすることが更に好ましい。より好ましい範囲は $30\text{ kPa}$ 以上 $60\text{ kPa}$ 以下である。

## 【 0 0 2 9 】

ロール表面周速度の好ましい範囲は $5\text{ m/秒}$ 以上 $20\text{ m/秒}$ 以下である。ロール表面周速度が $5\text{ m/秒}$ より遅くなると、急冷合金中に含まれる $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の結晶粒が粗大化し、その平均結晶粒径が $150\text{ nm}$ を超えてしまうことになる。その結果、熱処理によって $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相は更に大きくなり、磁気特性が劣化する。一方、ロール表面周速度が $20\text{ m/秒}$ より速くなると、急冷合金がほぼ完全な非晶質となり、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相がほとんど析出しない状態になる。そのため、結晶化熱処理では $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の粒成長が著しく、組織が不均一化してしまうため、磁気特性の向上が達成されない。

## 【 0 0 3 0 】

なお、本発明では、急冷合金中に $\alpha$ -Feをほとんど析出させず、微細な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を有する組織、あるいは、微細な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を有する組織とアモルファス相が混在した組織が作製される。これにより、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の粗大化を抑制し、熱処理後であっても、その平均粒径を20nm以上150nm以下とし、かつ、 $\alpha$ -Fe相などの軟磁性相が微細に分散した高性能の複合型永久磁石を得ることができる。

## 【 0 0 3 1 】

従来、本発明が対象とするような組成に類似する組成を有する合金溶湯を冷却して $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を60体積%以上含むような急冷合金を作製しようとする、 $\alpha$ -Feが多く析出した合金組織が得られるため、その後の結晶化熱処理で $\alpha$ -Feが粗大化してしまうという問題があった。 $\alpha$ -Feなどの軟磁性相が粗大化すると、磁石特性が大きく劣化し、到底実用に耐える永久磁石は得られない。

## 【 0 0 3 2 】

特に本発明で用いる原料合金組成のようにホウ素の含有量が比較的多い場合、ホウ素が合金のアモルファス生成能を高めるため、合金溶湯の冷却速度を遅くしても、結晶相は生成されにくかった。そのため、従来技術によれば、合金溶湯の冷却速度を十分に低下させて $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の体積比率が60%を超えるような急冷凝固合金を作製しようとする、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外に $\alpha$ -Feまたはその前駆体が多く析出してしまい、その後の結晶化熱処理により、 $\alpha$ -Fe相の粗大化が進行し、磁石特性が大きく劣化してしまった。

## 【 0 0 3 3 】

以上のことから、従来、ナノコンポジット磁石の保磁力を増大させるには、合金溶湯の冷却速度を高め、急冷凝固合金の大部分がアモルファス相によって占められるような状態にした後、そのアモルファス相から結晶化熱処理により均一に微細化された組織を形成することが好ましいとの常識が存在していた。これは、微細な結晶相が分散した合金組織を持つナノコンポジットを得るには、制御しやすい熱処理工程でアモルファス相から結晶化を行なうべきと考えられていたから

である。

【0034】

このため、アモルファス生成能に優れたLaを原料合金に添加し、その原料合金の溶湯を急冷することによってアモルファス相を主相とする急冷凝固合金を作製した後、結晶化熱処理で $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十nm程度の微細なものとする技術が報告されている（W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha\text{-Fe}/\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999）。なお、この論文は、Tiなどの高融点金属元素の微量添加（2at%）が磁石特性を向上させることと、希土類元素であるNdの組成比率を9.5at%よりも11.0at%に増加させることが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相の両方を微細化する上で好ましいことを教示している。上記高融点金属の添加は、硼化物（ $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ や $\text{Fe}_3\text{B}$ ）の生成を抑制し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相および $\alpha\text{-Fe}$ 相の2相のみからなる磁石を作製するために行なわれている。

【0035】

これに対し、本発明では、Tiを必須とする所定の元素Mを添加することにより、微細な $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が均一に分散した急冷合金を作製するが、添加元素Mの働きにより、急冷凝固工程で $\alpha\text{-Fe}$ 相の析出を抑え、更には、結晶化熱処理工程における $\alpha\text{-Fe}$ 相などの軟磁性相の粗大化を抑制している。

【0036】

本発明によれば、希土類元素量が比較的少ない（10at%以下）原料合金を用いながら、磁化（残留磁束密度）および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を製造することができる。

【0037】

本発明による保磁力の増加は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を冷却工程で優先的に析出・成長させ、それによって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積比率を増加させながら、しかし軟磁性相の粗大化を抑制したことによって実現する。また、磁化の増加は、元素Mの働きにより、急冷凝固合金中に存在するホウ素リッチな非磁性アモルファス

相から強磁性鉄基硼化物などの硼化物相を生成し、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率を減少させたために得られたものと考えられる。

## 【 0 0 3 8 】

以下、本発明をより詳細に説明する。

## 【 0 0 3 9 】

本発明による永久磁石の製造方法は、まず、TiおよびNbを必須とする前記組成の合金溶湯を作製し、その合金溶湯を不活性な雰囲気ガス中にて急冷し、平均粒径が150nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を体積比率で60%以上含む急冷合金を作製する。

## 【 0 0 4 0 】

本発明では、その後、急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相、硼化物相、および $\alpha-Fe$ 相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成することが好ましい。この組織中、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は20nm以上150nm以下、硼化物相および $\alpha-Fe$ 相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下となるように熱処理温度および時間を調節する。

## 【 0 0 4 1 】

本発明によれば、合金溶湯の冷却工程で $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を多く優先的に生成するが、その平均粒径を150nm以下に制御することができる。

## 【 0 0 4 2 】

最終的な磁石における $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は $\alpha-Fe$ 相の平均結晶粒径よりも大きくなってもよい。硬磁性相である $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均サイズが比較的大きくとも $\alpha-Fe$ 相などの軟磁性相の平均サイズが充分に小さいため、各構成相が交換相互作用によって結合し、軟磁性相の磁化方向が硬磁性相によって拘束されるので、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

## 【 0 0 4 3 】

また、本発明では、合金組成、合金の冷却速度、および熱処理温度などの製造条件を調節することにより、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の飽和磁化と同等または、

それよりも高い飽和磁化を有する鉄基硼化物や $\alpha\text{-Fe}$ を生成することが可能になる。生成される鉄基硼化物は、例えば、 $\text{Fe}_3\text{B}$ （飽和磁化1.6 T）や $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ （飽和磁化1.7 T）である。ここで、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の飽和磁化は約1.6 Tであり、 $\alpha\text{-Fe}$ の飽和磁化は2.1 Tである。

## 【0044】

本発明の製造方法による場合、上記のような硼化物が生成されやすい理由は、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が大半を占める凝固合金を作製すると、急冷合金中に存在するアモルファス相がどうしてもホウ素を過剰に含むこととなるため、このホウ素が結晶化熱処理で他の元素と結合して析出・成長しやすくなるためであると考えられる。しかし、熱処理前のアモルファス相に含まれるホウ素と他の元素が結合して、磁化の低い化合物が生成されると、磁石全体として磁化が低下してしまう。

## 【0045】

本発明者の実験によれば、Tiを必須として含む元素M（Ti、Zr、Hf）を添加した場合だけ、これらの代わりにV、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、M（特にTi）を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、磁化の低い硼化物の生成を抑制する上でTiが特に重要な働きをしていると考えられる。特に、本発明で用いる原料合金の組成範囲のうち、ホウ素および元素Mが比較的に少ない場合は、熱処理によって強磁性を有する鉄基硼化物相が析出しやすい。この場合、非磁性のアモルファス相中に含まれるホウ素が鉄基硼化物中に取り込まれる結果、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率が減少し、強磁性の結晶相が増加するため、残留磁束密度 $B_r$ が向上する。

## 【0046】

また、Tiを添加した場合は、 $\alpha\text{-Fe}$ が析出する温度よりも高い温度領域において各構成相の粒成長が抑制され、優れた硬磁気特性が発揮される。そして、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相や $\alpha\text{-Fe}$ 相以外の強磁性相を生成し、それによって、合金内に3種類以上の強磁性相を含む組織を形成することが可能になる。Tiに代えて、



Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 $\alpha$ -Fe相が析出するような比較的高い温度領域で $\alpha$ -Fe相の粒成長が著しく進行し、 $\alpha$ -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなる結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

## 【0047】

なお、Tiを添加せずにNb、Mo、Wを添加した場合、 $\alpha$ -Feが析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行なえば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能であるが、このような温度で熱処理を行なった合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジット磁石の構成は形成されていない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から $\alpha$ -Fe相が析出する。この $\alpha$ -Fe相は、Mを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、 $\alpha$ -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

## 【0048】

一方、VやCrを添加した場合は、これらの添加金属がFeに固溶し、反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、VやCrを添加した場合、熱処理に伴う粒成長が十分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

## 【0049】

このようにTiなどの元素Mを添加した場合のみ、 $\alpha$ -Fe相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、元素Mは、液体急冷時にFe初晶（後に $\alpha$ -Feに変態する $\gamma$ -Fe）の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてホウ素や炭素とともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を $10^2$ ℃/秒 $\sim 10^4$ ℃/秒程度の比較的低い値にしても、 $\alpha$ -Feを析出させることなく、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって重要である。

## 【0050】

本発明では、ノズルオリフィスによる溶湯の流量制御を行わずに溶湯をシュート（タンディッシュ）から直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法を用いることができる。この冷却方法は、生産性が高く、製造コストが低いという利点を有している。

## 【 0 0 5 1 】

このように R - F e - B 系希土類合金の溶湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲でアモルファス化するには、通常、B（ホウ素）を 1 0 原子%以上添加する必要がある。このように B を多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後も、B 濃度の高い非磁性のアモルファス相が金属組織中に残存し、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比率が低下し、磁化の低下を招来する。しかしながら、本発明のように元素 M（特に T i）を添加すると、上述した現象が観察されるため、予想外に磁化が向上する。

## 【 0 0 5 2 】

## 〔組成の限定理由〕

Q は、その全量が B（ホウ素）から構成されるか、または、B および C（炭素）の組み合わせもしくは C 単独から構成される。Q の組成比率 x が 1 0 原子%以下になると、急冷時の冷却速度が  $10^2$  °C / 秒 ~  $10^4$  °C / 秒程度と比較的低い場合、 $R_2Fe_{14}B$  型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難になり、その後に熱処理を施しても 4 5 0 k A / m 未満の  $H_{cJ}$  しか得られない。また、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップ・キャスト法を採用できなくなり、永久磁石の価格が上昇してしまうことになる。一方、Q の組成比率 x が 2 0 原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有する  $\alpha$ -F e の存在比率が減少するため、残留磁束密度  $B_r$  が低下してしまう。以上のことから、Q の組成比率 x は 1 0 原子%を超え、2 0 原子%以下となるように設定することが好ましい。Q の組成比率 x の更に好ましい範囲は、1 1 原子%以上 1 5 原子%以下である。

## 【 0 0 5 3 】

Rは、希土類元素（Yを含む）の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe（0.5原子%以下）が例えば希土類原料の低コスト化のために不可避免的に混入する不純物として存在する場合は問題ない。より具体的には、Rは、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび/またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の7原子%を下回ると、保磁力の発現に必要な $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、450 kA/m以上の保磁力 $H_{cJ}$ を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物や $\alpha-Fe$ の存在量が低下し、これらが残留磁束密度 $B_r$ の向上に寄与しなくなる結果、0.85 T以上の $B_r$ を得ることが困難になる。故に、希土類元素Rの組成比率yは7原子%以上10原子%未満の範囲に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は8.0原子%以上9.5原子%以下であり、更に好ましいRの範囲は8.2原子%以上9.0原子%以下である。

## 【0054】

Mは、Tiを必須とし、Ti以外にZrおよび/またはHfを含み得る1種以上の元素である。M（特にTi）は、前述した効果を得るためには必須の元素であり、保磁力 $H_{cJ}$ および残留磁束密度 $B_r$ の向上、および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を向上させる。上記の効果は、Tiの添加により顕著に得られる。Mが添加されていない場合は、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相の生成よりも $\alpha-Fe$ の生成が先に生じるが、Mの添加により、 $\alpha-Fe$ の生成が抑制され、M添加量の増加により、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相の生成が $\alpha-Fe$ 相の生成よりも早くに生じ、均質な微細組織が得られる。

## 【0055】

Mの組成比率zが全体の0.1原子%未満になると、M添加の効果が十分に発現しない。一方、Mの組成比率zが全体の10原子%を超えると、 $\alpha-Fe$ の生成が著しく抑制されるため、残留磁束密度 $B_r$ の低下を招来しやすい。以上のこ

とから、Mの組成比率 $z$ は0.1原子%以上10原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましいMの範囲の下限は0.5原子%であり、更に好ましいMの範囲の下限は1原子%である。より好ましいMの範囲の上限は8原子%であり、更に好ましいMの範囲の上限は6原子%である。

## 【0056】

また、Qの組成比率 $x$ が高いほど、Q（例えばホウ素）を過剰に含むアモルファス相が形成されやすいので、Mの組成比率 $z$ を高くすることが好ましい。具体的には、 $z/x \geq 0.1$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x \geq 0.15$ を満足させることがより好ましい。

## 【0057】

なお、M全体に対するTiの割合（原子比率）は、70%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

## 【0058】

Nbは、合金溶湯の凝固温度を低化するとともに、原料合金中に含まれるTiB<sub>2</sub>を微細化する効果があると考えられる。ただし、Nbの組成比率が0.1原子%未満では、このような効果が充分には得られない。また、Nbの組成比率が3原子%以上になると、急冷合金中に含まれるアモルファス相が安定化されるため、結晶化熱処理を行なった後もNbを含む非磁性アモルファス相が残存し、磁石の磁化が低下するおそれがある。そのため、Nbの組成比率の好ましい範囲は0.1原子%以上3.0原子%以下であり、より好ましい範囲は0.2原子%以上2.0原子%以下、さらに好ましい範囲は0.3原子%以上1.5原子%以下である。

## 【0059】

Feは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素（T）で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%を超えると、0.7T以上の高い残留磁束密度B<sub>r</sub>が得られない。このため、置換量は0%以上50%以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoで置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のキュリー温度が上昇するた

め、耐熱性が向上する。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上40%以下である。

#### 【0060】

次に、図面を参照しながら、本発明の好ましい実施形態を説明する。

#### 【0061】

本実施形態では、例えば、図1に示すストリップキャスト装置を用いて急冷凝固合金を製造する。酸化しやすい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素Rと比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

#### 【0062】

##### 〔ストリップキャスト法〕

図1のストリップキャスト装置は、内部を不活性ガス雰囲気での減圧状態にすることができる不図示のチャンバ内に配置される。このストリップキャスト装置は、合金原料を溶解するための溶解炉1と、溶解炉1から供給される合金溶湯3を急冷・凝固させるための冷却ロール7と、溶解炉1から冷却ロール7に溶湯3を導くシュート（タンディッシュ）5と、凝固して冷却ロール7から薄帯状の合金8を剥離しやすくするスクレパーガス噴出器9とを備えている。

#### 【0063】

溶解炉1は、合金原料を溶融することによって作製した溶湯3をシュート5に対して略一定の供給量で供給することができる。この供給量は、溶解炉1を傾ける動作を制御することなどによって、任意に調節することができる。

#### 【0064】

冷却ロール7は、その外周面が銅などの熱伝導性の良好な材料から形成されており、直径（2r）が30cm～100cmで幅が15cm～100cmの寸法を有する。冷却ロール7は、不図示の駆動装置によって所定の回転速度で回転することができる。この回転速度を制御することによって、冷却ロール7の周速度を任意に調節することができる。このストリップキャスト装置による冷却

速度は、冷却ロール 7 の回転速度などを選択することにより、約  $10^2\text{℃}/\text{秒}$  ～ 約  $2 \times 10^4\text{℃}/\text{秒}$  の範囲で制御可能である。

## 【 0 0 6 5 】

シュート 5 は、水平方向（X 軸）に対して角度  $\alpha$  で傾斜し、シュート 5 の先端部と冷却ロールの表面との距離は数 mm 以下に保たれる。そして、シュート 5 は、その先端部と冷却ロール 7 の中心とを結ぶ線が水平方向に対して角度  $\beta$  ( $0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$ ) を形成するように配置される。シュート傾斜角度  $\alpha$  は  $0^\circ < \beta < 90^\circ$  であることが好ましく、 $5^\circ \leq \beta \leq 60^\circ$  が更に好ましい。これに対して、更に角度  $\beta$  は、 $45^\circ \leq \beta \leq 55^\circ$  が好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

シュート 5 上に供給された溶湯 3 は、シュートの先端部から冷却ロール 7 の表面に対して圧力を加えられずに供給され、冷却ロール 7 の表面に溶湯のパドル 6 が形成される。

## 【 0 0 6 7 】

シュート 5 は、セラミックス等で構成され、溶解炉 1 から所定の流量で連続的に供給される溶湯 3 を一時的に貯湯するようにして流速を遅延し、溶湯 3 の流れを整流することができる。シュート 7 に供給された溶湯 3 における溶湯表面部の流れを選択的に堰き止めることができる堰き止め板を設ければ、整流効果をさらに向上させることができる。

## 【 0 0 6 8 】

シュート 5 を用いることによって、冷却ロール 7 の胴長方向（軸線方向：紙面に垂直）において、一定幅にわたって略均一な厚さに広げた状態で、溶湯 3 を供給することができる。シュート 5 は上記機能に加え、冷却ロール 7 に達する直前の溶湯 3 の温度を調整する機能をも有する。シュート 5 上における溶湯 3 の温度は、液相線温度よりも  $100\text{℃}$  以上高い温度であることが望ましい。溶湯 3 の温度が低すぎると、急冷後の合金特性に悪影響を及ぼす初晶が局所的に核発生し、これが凝固後に残存してしまうことがあるからである。本発明によれば、Nb の添加によって溶湯 3 の液相線温度が低下するため、溶湯 3 の温度を従来よりも低くすることができる。

## 【 0 0 6 9 】

シュート 5 上での溶湯滞留温度は、溶解炉 1 からシュート 5 に注ぎ込む時点での溶湯温度やシュート 5 自体の熱容量などを調節によって制御することができるが、必要に応じてシュート加熱設備（不図示）を設けても良い。

## 【 0 0 7 0 】

本実施形態におけるシュート 5 は、冷却ロール 7 の外周面に対向するように配置された端部において、冷却ロールの軸線方向に沿って所定の間隔だけ離して設けられた複数の排出部を有している。この排出部の幅（出湯幅）は、好適には 0 . 5 c m ~ 1 0 . 0 c m に設定され、より好適には 1 . 5 c m ~ 4 . 0 c m に設定される。本実施形態では、出湯幅は 2 c m に設定されている。シュート 5 上に供給された溶湯 3 は、冷却ロール 7 の軸線方向に沿って、各排出部り幅と略同一幅を有して冷却ロール 7 と接触する。その後、冷却ロール 7 に出湯幅で接触した溶湯 3 は、冷却ロール 7 の回転に伴って（冷却ロール 7 に引き上げられるようにして）ロール周面上を移動し、この移動過程において冷却される。なお、溶湯漏れを防止するために、シュート 5 の線端部と冷却ロール 7 との間の距離は、3 m m 以下（特に 0 . 4 ~ 0 . 7 m m の範囲）に設定されることが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

隣接する排出部間の間隙は、好適には 1 c m ~ 1 0 c m に設定される。このようにして冷却ロール 7 の外周面における溶湯接触部（溶湯冷却部）を複数の箇所に分離すれば、各排出部から排出された溶湯を効果的に冷却することができる。結果として、シュート 7 への溶湯供給量を増加させた場合にも所望の冷却速度を実現することができる。

## 【 0 0 7 2 】

なお、シュート 5 の形態は、上記形態に限られず、単一の排出部を有するものであってもよいし、出湯幅がより大きく設定されていてもよい。

## 【 0 0 7 3 】

再び図 1 を参照する。冷却ロール 7 の外周面上で凝固された合金溶湯 3 は、薄帯状の凝固合金 8 となって冷却ロール 7 から剥離する。剥離した凝固合金 8 は、不図示の回収装置において破碎され、回収される。

## 【 0 0 7 4 】

このようにストリップキャスト法は、ジェットキャスト法のようにノズルを用いておらず、ノズル径による噴射スピードの制約やノズル部での凝固による溶湯詰まりなどの問題がないので、大量生産に適している。また、ノズル部の加熱設備や溶湯ヘッド圧を制御する為の圧力制御機構も必要でないため、初期設備投資やランニングコストを小さく抑えることができる。

## 【 0 0 7 5 】

また、ジェットキャスト法ではノズル部分の再利用が不可能な為、加工コストの高いノズルを使い捨てにしなければならなかったが、ストリップキャスト法ではシュートを繰り返し使用することが可能であるのでランニングコストが安価である。

## 【 0 0 7 6 】

更に、本発明で用いるストリップキャスト法によれば、比較的低速でロールを回転させ、なおかつジェットキャスト法よりも合金出湯量を多くできるため、薄帯を厚くすることができ、その回収も容易となる。

## 【 0 0 7 7 】

好ましい溶湯供給速度（処理量）の上限値は、単位接触幅あたりの供給速度で規定することができる。ストリップキャスト法の場合、溶湯は冷却ロールの軸線方向に沿って所定の接触幅を有するように冷却ロールと接触し、溶湯の冷却条件は上記単位接触幅あたりの溶湯供給速度に大きく依存するからである。

## 【 0 0 7 8 】

溶湯供給速度が速すぎると、冷却ロールによる溶湯の冷却速度が低下し、その結果、非晶質化が促進せずに結晶化組織を多く含む急冷合金が作製されてしまいナノコンポジット磁石に適した原料合金を得ることができなくなってしまう。このため、本実施形態では、単位接触幅（c m）あたりの供給速度（k g / 分）を 3 k g / 分 / c m 以下に設定している。

## 【 0 0 7 9 】

また、前述のように、例えば接触幅約 2 c m × 3 本の接触形態で溶湯を冷却ロールに接触させる場合、供給速度を約 0 . 5 k g / 分 / c m 以上に設定すること



によって、約 3 k g / 分以上の処理量を実現することができる。

【 0 0 8 0 】

このように、上記特定範囲の周速度で回転する冷却ロールに対して上記特定範囲の供給速度で溶湯を供給することによって、ストリップキャスト法を用いた場合にも所望の急冷合金を生産性高く作製することができる。ストリップキャスト法では、ジェットキャスト法のように製造コストを著しく増加させるノズルを使用しないので、ノズルにかかるコストが不必要となり、また、ノズルの閉塞事故によって生産が停止することもない。

【 0 0 8 1 】

冷却ロールの周速度の好ましい範囲は 5 m / 秒以上 2 0 m / 秒未満である。その理由は、ロール周速度が 5 m / 秒未満であると、冷却能力の不足により所望の急冷合金が得られず、また、2 0 m / 秒以上にすると、ロールによって溶湯を引き上げることが難しくなり、冷却合金が薄片状で飛散するため、回収にも困難を来すからである。最適な周速度は、冷却ロールの構造、材質、溶湯供給速度などによって異なり得るが、周速度が速いと、得られる薄帯状合金は極端に薄くなって嵩張るため、取り扱いにくくなる。また、周速度が遅いと、十分な冷却速度を得ることが困難になり、これに対し冷却速度を高めるために溶湯供給速度を低くしたのでは、生産性が悪くなってストリップキャスト法を用いるメリットが減少する。これらのことから、冷却ロールの周速度は、好ましくは 5 m / 秒 ~ 2 0 m / 秒に設定される。更に好ましくは 6 m / 秒 ~ 1 2 m / 秒に設定される。

【 0 0 8 2 】

単位接触幅あたりの供給速度が 3 k g / 分 / c m を超えると、所定の冷却速度が得られず、所望の急冷合金を作製することが困難になる。単位接触幅あたりの供給速度の適切な範囲は、ロール周速度、ロール構造などに応じて異なり得るが、2 k g / 分 / c m 以下であることが好ましく、1 . 5 k g / 分 / c m 以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 8 3 】

また、装置全体としての溶湯供給速度（処理速度）は、3 k g / 分未満では生産性が悪く、安価な原料供給を実現できないため、3 k g / 分以上にしている。

このためには、シュートや冷却ロールの形状などを適切に選択した場合において単位接触幅あたりの供給速度を、 $0.4 \text{ kg/分/cm}$ 以上にすることが好ましい。

## 【0084】

例えば直径約  $35 \text{ cm}$  で幅約  $15 \text{ cm}$  の  $\text{Cu}$  製ロールを用いた場合、ロール周速度が  $5 \text{ m/秒} \sim 10 \text{ m/秒}$  であれば、単位接触幅あたりの供給速度は、 $0.5 \text{ kg/分/cm} \sim 2 \text{ kg/分/cm}$  程度が好ましい。この場合、 $0.5 \text{ kg/分} \sim 6 \text{ kg/分}$  の供給速度で急冷工程を行うことができる。

## 【0085】

なお、シュート（タンディッシュ）の形状や、溶湯排出部の幅と本数、溶湯供給速度などを適切に選択することによって、得られる薄帯状急冷合金の厚さ及び幅が適正範囲内になるようにすることも重要である。薄帯状急冷合金の幅は、 $15 \text{ mm} \sim 80 \text{ mm}$  の範囲であることが好ましい。また、薄帯状合金の厚さは、薄すぎると嵩密度が低くなるので回収困難となり、厚すぎると溶湯のロール接触面と自由面（溶湯表面）とで冷却速度が異なり、自由面の冷却速度が十分に得られないため好ましくない。このため、薄帯状合金の厚さが  $50 \mu\text{m}$  以上  $250 \mu\text{m}$  以下となるようにすることが好ましく、 $60 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下となるようにすることがより好ましい。

## 【0086】

## 〔熱処理〕

本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を  $5^\circ\text{C/秒} \sim 20^\circ\text{C/秒}$  として、 $550^\circ\text{C}$  以上  $850^\circ\text{C}$  以下の温度で  $30 \text{ 秒}$  以上  $20 \text{ 分}$  以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、残存アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本発明によれば、熱処理の開始時点で既に微細な  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶相が全体の  $60 \text{ 体積}\%$  以上存在しているため、 $\alpha\text{-Fe}$  相や他の結晶相の粗大化が抑制され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。

## 【0087】

なお、熱処理温度が $550^{\circ}\text{C}$ を下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が十分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が $850^{\circ}\text{C}$ を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度 $B_r$ が低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は $550^{\circ}\text{C}$ 以上 $850^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は $570^{\circ}\text{C}$ 以上 $820^{\circ}\text{C}$ 以下である。

## 【0088】

本発明では、急冷合金中に十分な量の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行なわない場合でも、急冷凝固合金自体が十分な磁石特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は本発明に必須の工程ではないが、これを行なうことが磁石特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも十分に磁石特性を向上させることが可能である。

## 【0089】

熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、 $50\text{ kPa}$ 以下の $\text{Ar}$ ガスや $\text{N}_2$ ガスなどの不活性ガスが好ましい。 $0.1\text{ kPa}$ 以下の真空中で熱処理を行っても良い。

## 【0090】

熱処理前の急冷合金中には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相およびアモルファス相以外に、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、および $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、熱処理によって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相は消失し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えば $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ）や $\alpha\text{-Fe}$ を結晶成長させることができる。

## 【0091】

本発明の場合、最終的に $\alpha\text{-Fe}$ のような軟磁性相が存在していても、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

## 【0092】

熱処理後における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は、単軸結晶粒径

である 3 0 0 n m 以下となる必要があり、2 0 n m 以上 1 5 0 n m 以下であることが好ましく、2 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や  $\alpha$ -F e 相の平均結晶粒径が 5 0 n m を超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(B H)_{\max}$  が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が 1 n m を下回ると、高い保磁力を得られなくなる。以上のことから、硼化物相や  $\alpha$ -F e 相などの軟磁性相の平均結晶粒径は 1 n m 以上 5 0 n m 以下であることが好ましく、5 n m 以上 3 0 n m 以下であることが更に好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎しておいてもよい。

## 【 0 0 9 4 】

熱処理後、得られた磁石を微粉碎し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、鉄基希土類合金磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁粉、例えば S m - F e - N 系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

## 【 0 0 9 5 】

上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

## 【 0 0 9 6 】

本発明の磁石磁末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が 2 0 0  $\mu$  m 以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は 3 0  $\mu$  m 以上 1 5 0  $\mu$  m 以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が 3 0 0  $\mu$  m 以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は 3 0  $\mu$  m 以上 2 5 0  $\mu$  m 以下である。さらに好ましい範囲は 5 0  $\mu$  m 以上 2 0 0  $\mu$  m 以下である。

## 【 0 0 9 7 】

以上、ストリップキャスト法により、合金溶湯を冷却する実施形態について本発明を説明してきたが、本発明はこれに限定されるものではない。ノズルを用い

て合金溶湯の流れを制御するタイプのメルトスピニング法を用いる場合でも、本発明の効果は充分に発揮される。

## 【 0 0 9 8 】

## 【実施例】

下記の表 1 に示す組成を有し、総量が 6 0 0 グラム ( g ) となるように純度 9 9 . 5 % 以上の B 、 F e 、 T i 、 N d 、および N b を秤量し、アルミナ製坩堝に投入した。その後、これらの合金原料を高周波加熱によって圧力 7 0 k P a のアルゴン ( A r ) 雰囲気中で溶解し、合金溶湯を作製した。溶湯温度が 1 5 0 0 ° C に到達した後、水冷した銅製鋳型上に鋳込み、平板上の合金を作製した。

## 【 0 0 9 9 】

得られた合金を粉碎した後、2 5 ミリグラム ( m g ) の粉砕片を溶解し、A r 気流中で示差熱熱量計 ( D T A ) を用い、冷却速度 2 0 ° C / 分で合金溶湯の凝固過程を解析した。測定結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 0 0 】

【表 1】

	試料 No.	合金組成 (原子%)					凝固温度 (°C)	
		Nd	Fe	B	Ti	Nb	1st.	2nd.
実 施 例	1	9.0	残部	12	3	0.5	1185	1120
	2	9.0	残部	14	3	1.0	1174	1075
	3	8.7	残部	11	2	0.3	1196	1133
	4	9.0	残部	14	4	1.5	1160	1068
	5	9.0	残部	13	3	0.7	1175	1112
比 較 例	6	9.0	残部	14	4	—	1240	1145
	7	9.0	残部	14	3	—	1231	1140

## 【 0 1 0 1 】

ここで、試料 No. 1 ~ 5 は本発明の実施例であり、試料 No. 6 ~ 7 は比較例である。実施例と比較例との間の主な相違点は N b の有無にある。

## 【 0 1 0 2 】

表 1 の最右欄には、各試料 No. 1 ~ 7 の合金溶湯について、合金溶湯の凝固

過程を特徴付ける温度を記載している。「1 s t」と表記されている温度は、合金溶湯を冷却する過程で最初の凝固が生じた温度（「液相線温度」）を示している。「2 n d」と表記されている温度は、合金溶湯を冷却する過程で液相線温度より低い温度で次の凝固が生じた温度（「凝固点」）を示している。これらの温度は、具体的には、示差熱熱量計（D T A）によって発熱ピークが観測された温度である。

## 【0 1 0 3】

図2は、試料N o. 2（実施例）および試料N o. 6（比較例）のD T Aを示すグラフである。図2から明らかなように、試料N o. 2（実施例）の場合、試料N o. 6（比較例）に比較して、冷却過程で生じる最初の発熱ピークの温度、すなわち液相線温度（「1 s t」）が6 0℃以上も低下している。

## 【0 1 0 4】

この最初の発熱ピークは、 $TiB_2$ などのチタンとホウ素の化合物相が析出することに起因している可能性がある。本実施例では、 $Ti$ およびホウ素を従来よりも高濃度に添加しているため、チタンとホウ素の化合物（高融点）が形成されやすく、その析出温度は高いと推定される。 $Ti$ を添加しない従来組成系（ $Fe_3B/Nd_2Fe_{14}B$ 系）では、合金溶湯の液相線温度は1 2 0 0℃程度以下であった。本発明では、 $Ti$ とともに $Nb$ が添加されることにより、このような化合物の析出温度が下がり、合金溶湯の液相線温度が低下したものと考えられる。

## 【0 1 0 5】

試料N o. 6（比較例）の合金を用いる場合は、1 3 5 0℃程度の高い出湯温度でストリップキャストニングなどを実行する必要があるが、試料N o. 2（実施例）の合金を用いる場合は、出湯温度を例えば約1 2 5 0℃程度に設定することが可能である。このように出湯温度が低減されると、溶湯の冷却過程で早くに析出する $R_2Fe_{14}B$ 型化合物や $TiB_2$ の粗大化が抑制され、磁石特性が向上する。

## 【0 1 0 6】

## 【発明の効果】

本発明によれば、 $Ti$ とともに $Nb$ を鉄基希土類合金に添加することにより、

合金溶湯の液相線温度を下げ、急冷合金を量産レベルで安定して製造することが可能となる。本発明では、磁石に必要な希土類元素の量を低減しながら保磁力および磁化が十分に高い優れた磁気特性を発揮する永久磁石を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による鉄基希土類磁石原料合金のための急冷合金を製造する装置（ストリップキャスター）の構成例を示す図である。

【図 2】

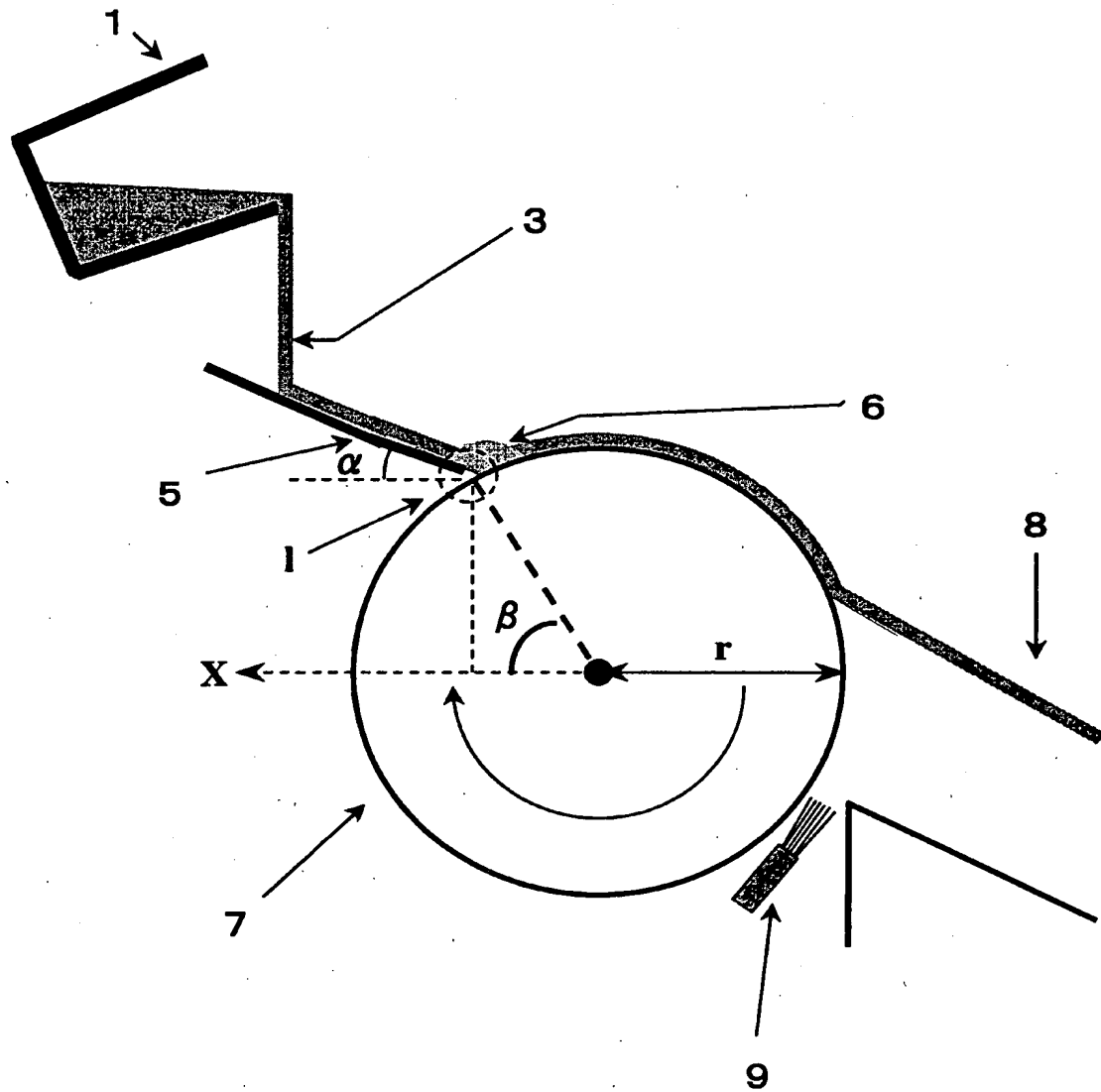
試料 N o . 2（実施例）および試料 N o . 6（比較例）の D T A を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 溶解炉
- 3 合金溶湯
- 5 シュート（タンディッシュ）
- 6 合金溶湯のパドル
- 7 冷却ロール
- 8 急冷合金

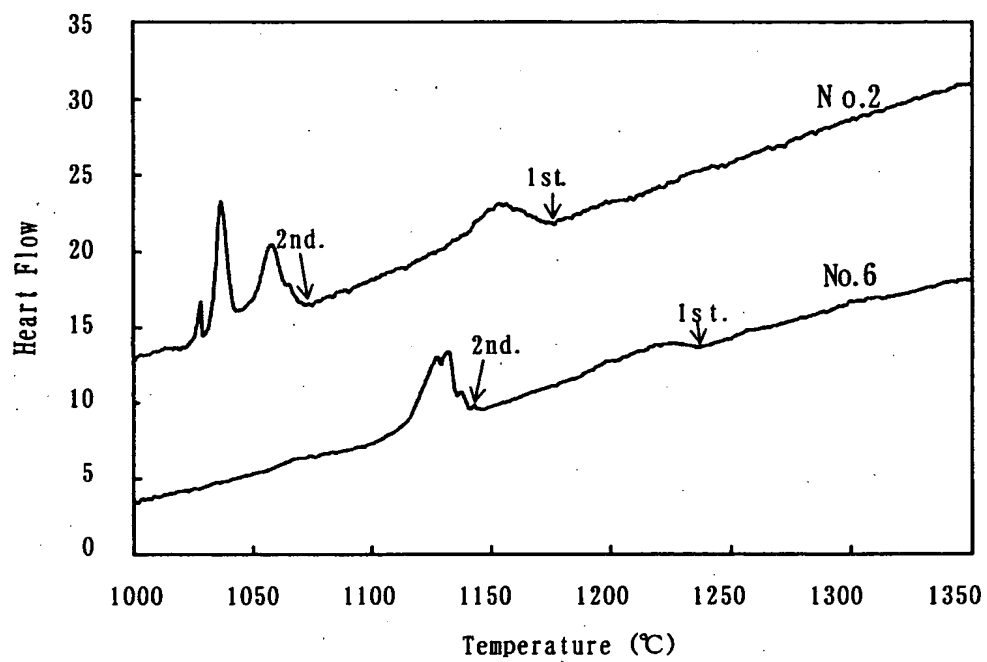
【書類名】 図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類元素が少ないながらも高い保磁力および磁化を示し、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を量産する。

【解決手段】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z\text{Nb}_n$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはYを含む1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、Tiを必須とする) で表現される鉄基希土類磁石原料合金であって、組成比率x、y、z、m、およびnが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 10$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$  および  $0.1 \leq n \leq 3$  原子%を満足する合金の溶湯3を冷却ロール7の表面と接触させ、急冷凝固させる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名 住友特殊金属株式会社